

PCT/JP 03/10475

日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

19.08.03

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

2002年 8月22日

REC'D 0 3 OCT 2003

出 願 番 号 Application Number:

特願2002-241288

[ST. 10/C]:

[JP2002-241288]

出 願 人 Applicant(s):

三洋化成工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT

WIPO

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 2003年 9月19日

今井康



【書類名】

特許願

【整理番号】

P5697

【提出日】

平成14年 8月22日

【あて先】

特許庁長官 殿

【国際特許分類】

H01G 9/35

【発明者】

【住所又は居所】

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株

式会社内

【氏名】

笹田 信也

【発明者】

【住所又は居所】

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株

式会社内

【氏名】

小林 幸哉

【発明者】

【住所又は居所】 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株

式会社内

【氏名】

田口 眞也

【特許出願人】

【識別番号】

000002288

【氏名又は名称】 三洋化成工業株式会社

【代表者】

筧 哲男

【手数料の表示】

【予納台帳番号】

033031

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

要約書 1

【プルーフの要否】

要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電解液

【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機極性溶媒(C)、並びにカルボン酸(A 0)および/またはその塩(B)を溶解させてなる電解液であって、該カルボン酸アニオン(A)とアルミニウムイオンのイオン結合物(D)のCacheシステムのMM3/PM3法で計算した水中での生成エネルギーが-250kcal/mol以下であることを特徴とする電解液。

【請求項2】 (A)のファンデアワールス体積が80 Å3以上500 Å3以下である請求項1に記載の電解液。

【請求項3】 (A)が2級ジカルボン酸アニオンである請求項1または2に 記載の電解液。

【請求項4】 (A)が下記一般式(1)または(2)で示される請求項1~3のいずれかに記載の電解液。

【化1】

$$R_1$$
 R_2 $-OOC-CH-(X) -O-CH-COO-$ (1)

[Xは直鎖または分岐を有する飽和または不飽和の炭素数 1 以上 1 2 以下の 2 価の炭化水素基であってエーテル結合を有していても良い。 R_1 、 R_2 はエーテル基を有する炭素数 1 以上 1 0 以下の炭化水素基であり、水酸基を有していてもよく、 R_1 、 R_2 は同一であっても異なっていても良い。]

【化2】

$$R_3$$
 R_4 $-OOC-CH-(Y)-CH-COO-$ (2)

[Yはエーテル結合を有する2価の炭化水素基である。R₃、R₄は直鎖または分岐を有する飽和または不飽和の炭素数1以上10以下の炭化水素基であり、R₃、R₄は同一であっても異なっていても良い。]

【請求項 5】 (D)が下記一般式(3)または(4)で示される請求項1~4のいずれかに記載の電解液。

【化3】

【化4】

 $[X、Y、およびR_1、R_2、R_3、R_4は一般式(1)または(2)で示される基である。]$

【請求項6】 (B) がアンモニウム塩および/またはアミン塩である請求項1~5のいずれかに記載の電解液。

【請求項7】 (C)がエチレングリコールである請求項 $1 \sim 6$ のいずれかに 記載の電解液。

【請求項8】 電解コンデンサに用いることを特徴とする請求項1~7のいずれかに記載の電解液。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、電解液に関するものであり、さらに詳しくは、電解コンデンサに 使用する電解液に関するものである。



【従来の技術】

近年コンデンサが使用される周辺の省スペース化に伴い、コンデンサを直列につなげる必要がなく、高信頼性が得られる、高い火花電圧を発現する電解液が要望されている。これに対し、第2級および/または第3級のカルボキシル基を合計で2個以上有する分子量260以上のポリカルボン酸(特開平1-103821号公報)等を用いる電解液が提案されている。。

[0003]

【発明が解決しようとする課題】

火花電圧を高くするために、従来は、電解液中のアニオン成分の分子量つまりはファンデアワールス体積を大きくする、またはエチレングリコール等の添加剤を用いる手法がとられてきた。しかしながら、いずれも相反して比電導度が低下する。

[0004]

【課題を解決するための手段】

通常、火花電圧は電解液中のアニオン成分のファンデアワールス体積と強い相関を有しファンデアワールス体積が大きくなれば、火花電圧は高くなる。一方、比電導度はアニオン成分のファンデアワールス体積が大きくなるに従って低下する傾向にある。しかしながら、分子の構造によって同等のファンデアワールス体積、同等の比電導度であっても火花電圧がことなる場合がある。本発明者らは、ここにアニオン成分のファンデアワールス体積以外に火花電圧に対する比電導度と相反しない第2の因子があると考え鋭意検討した。その結果、カルボン酸アニオンとアルミニウムイオンのイオン結合物のCacheシステムのMM3/PM3法で計算した水中での生成エネルギーがこの因子であることをつきとめ本発明に到達した。すなわち本発明は、有機極性溶媒(C)カルボン酸アニオン(A)および/またはその塩(B)を溶解させてなる電解液であって、(A)とアルミニウムイオンのイオン結合物(D)のCacheシステムのMM3/PM3法で計算した水中での生成エネルギーが-250kcal/mol以下であることを特徴とする電解液である。

[0005]

【発明の実施の形態】

本発明の電解液はカルボン酸アニオン(A)とアルミニウムイオンの配位結合物(D)のCacheシステムのMM3/PM3法で計算した水中での生成エネルギーが通常-250kcal/mol以下であり、好ましくは-350kcal/mol以下、さらに好ましくは-400kcal/mol以下である。該生成エネルギーが-250kcal/molを越えると火花電圧向上に対する効果が小さい。(A)とアルミニウムイオンのイオン結合物(D)の生成エネルギーが小さいためカルボン酸アニオンのファンデアワールス体積を大きくすることなく火花電圧を高くできる。従って比電導度、火花電圧が共に高い電解液となる。火花電圧が高くなる理由は、明確ではないが(D)の形成によりアルミニウムイオンの電解液中への拡散を抑制でき、化成皮膜欠損部の修復が効率よくおこなわれるためであると推測される。

[0006]

本発明において使用するカルボン酸アニオン(A)は、CacheシステムのMM3/PM3法で計算した水中での生成エネルギーが-250kcal/mol以下であるアルミニウムイオンとのイオン結合物(D)を形成するものである。

[0007]

(A) のファンデアワールス体積は希望の火花電圧、比電導度に対応して適切な範囲のものを使用することが出来るが、100Vを超える中高圧級コンデンサに適した電解液を得るという観点から、80 Å 3 以上が好ましく、200 Å 3 以上がさらに好ましく、500 Å 3 以下が好ましく、400 Å 3 以下がさらに好ましい。ここでのファンデアワールス体積は、Cache システムで計算された等電荷密度である。

[0008]

(A)は、溶媒とのエステル化反応を抑制でき、高温(100℃~180℃) での比電導度低下が小さいという観点から、2級ジカルボン酸アニオンであるこ とがさらに好ましい。2級ジカルボン酸である場合、カルボキシル基に対してα 位に置換基を有するため、立体障害が大きいためである。

[0009]

(A)は、エーテル結合を有するジカルボン酸アニオンが好ましく、下記一般式(1)で示されるもの(A1)、または下記一般式(2)で示されるもの(A2)が特に好ましい。

[0010]

【化5】

$$R_1$$
 R_2 $-00C-CH-(X) -0-CH-COO^-$ (1)

[0011]

Xは直鎖または分岐を有する飽和または不飽和の炭素数1以上12以下の2価の炭化水素基であってエーテル結合を有していても良い。Xとしては、例えばオキシメチレン基、オキシエチレン基、オキシプロピレン基、オキシイソプロピレン基、オキシブチレン基、オキシイソブチレン基、オキシペンチレン基、オキシネシャンン型、オキシアシアンン型、オキシアシアンン型、オキシアシアンン型、オキシアシアンン型、オキシアシアンン型、オキシアシアンン型、オキシアシアンン型、オキシアシアンン型、オキシアシアンン型、オキシアシアンン型、オキシアシアンン型、オキシアシアンン型、デが挙げられる。

[0012]

【化6】

$$\begin{array}{cccc}
R_3 & R_4 \\
-OOC-CH-(Y) - CH-COO^{-} & (2)
\end{array}$$



Yはエーテル結合を有する炭素数 2 以上 1 2 以下の 2 価の炭化水素基である。 Yとしては、- O $[CH_2CH_2O]$ n- (n は $1\sim4)$ 、で示される基、- O $[CH_2CH_2$ (CH_3) O] n- (n は $1\sim3)$ で示される基等が挙げられる。 R_3 、 R_4 は直鎖または分岐を有する飽和または不飽和の炭素数 1 以上 1 0 以下の炭化水素基であり、 R_3 、 R_4 は同一であっても異なっていても良い。 R_3 、 R_4 としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等が挙げられる。

[0014]

(A1)は、例えば、The Journal of Organic Chemistry、24,54 (1959)に記載される手法を用いて、アクリル酸エステルと過酸化水素から得られるエチレンキサイド環を有するカルボン酸エステルを、直鎖および/または分岐を有する飽和および/または不飽和であってエーテル結合を有していても良い炭素数1以上10以下のジオールと反応させ、次いで、エチレンオキサイドおよび/またはプロピレンオキサイドを反応させた後、常法でケン化して得ることができる。

[0015]

 $(A\ 2)$ は、例えば、ポリエチレングリコールに塩化p-1ルエンスルホニルを反応させた後、炭素数 $6\sim1$ 7のアルキルマロン酸メチルエステルまたはエチルエステルを反応温度 $7\ 0$ $\mathbb C$ 、無溶媒で求核付置換応させ、常法でケン化、脱炭酸する方法で得ることができる。

[0016]

(B) としては例えば、アンモニウム塩、およびアミン塩が挙げられる。アミン塩を構成するアミン(塩基)の例としては、1級アミン(メチルアミン、エチルアミン、エチレンジアミン等)、2級アミン(ジメチルアミン、ジエチルアミン等)、3級アミン [トリメチルアミン、トリエチルアミン、ジメチルエチルアミン、ジメチルイソプロピルアミン、1,8ージアザビシクロ(5,4,0)ーウンデセン-7等]が挙げられる。これらのうちで好ましいのはアンモニウム塩及びトリエチルアミン塩であり、特に好ましいのはアンモニウム塩である。

[0017]

塩を形成する (A) のカルボキシル基と (B) のアミノ基のモル比は (1:2) \sim (1:0.5) が好ましく、さらに好ましくは (1:1.2) \sim (1:0.8) である。

[0018]

本発明の電解コンデンサ用電解液として使用する有機極性溶媒(C)としては、アルコール類、エーテル類、アミド類、ラクトン類、ニトリル類、カーボネート類およびその他の有機極性溶媒の1種または2種以上が挙げられる。

(C) の具体例としては以下のものが挙げられる。

①アルコール類;

1価アルコール;炭素数1~6の1価アルコール(メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、ジアセトンアルコール、フルフリルアルコールなど)、炭素数7以上の1価アルコール(ベンジルアルコール、オクタノールなど)、

2価アルコール;炭素数 $1\sim6$ の2価アルコール(エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ヘキシレングリコールなど)、炭素数7以上の2価アルコール(オクチレングリコールなど)、

3価アルコール;炭素数 $1\sim6$ の3価アルコール(グリセリンなど)、

4価から6価またはそれ以上のアルコール;炭素数 $1\sim6$ の4価から6価またはそれ以上のアルコール(ヘキシトールなど)、

②エーテル類;

モノエーテル (エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコール モノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレング リコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、テト ラヒドロフラン、3ーメチルテトラヒドロフランなど)、ジエーテル (エチレン グリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレ ングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテルなど) など。

③アミド類;

ホルムアミド類 (Nーメチルホルムアミド、N, Nージメチルホルムアミド、Nーエチルホルムアミド、N, Nージエチルホルムアミドなど)、アセトアミド類 (Nーメチルアセトアミド、N, Nージメチルアセトアミド、Nーエチルアセトアミド、N, Nージエチルアセトアミドなど)、プロピオンアミド類 (N, Nージメチルプロピオンアミド、ヘキサメチルホスホリルアミドなど)、オキサゾリジノン類 (Nーメチルー2ーオキサゾリジノンなど)。

④ラクトン類;

 α -アセチルー γ -ブチロラクトン、 β -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 δ -バレロラクトンなど。

⑤ニトリル類;

アセトニトリル、アクリロニトリルなど。

⑥カーボネート類;

エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなど。

⑦その他の有機極性溶剤;

ジメチルスルホキシド、スルホラン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-メチルピロリドンなど。

上記の中で、炭素数1~6の2価アルコール(エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ヘキシレングリコールなど)が好ましく、エチレングリコールがさらに好ましい。

[0019]

(C) の重量は、電解液合計重量に対して、 $5\sim95$ 重量%であることが好ましく、 $60\sim95$ 重量%であることがさらに好ましい。

[0020]

電解コンデンサ用電解液として使用する溶媒としては、必要により、上記有機 極性溶媒(C)に非極性溶媒、例えば芳香族系溶剤(トルエン、キシレンなど) 、パラフィン系溶剤(ノルマルパラフィン、イソパラフィン)などを併用するこ とが出来る。

上記非極性溶媒の含量は、電解液合計重量に対して20重量%以下であること

が好ましい。

電解コンデンサ用電解液は必要により、水を含有させることが出来る。その含有量は、電解液の合計重量に対して10重量%以下である。

[0021]

本発明のカルボン酸アニオン(A)とアルミニウムイオンのイオン結合物(D)であり、CacheシステムのMM3/PM3法で計算した水中での生成エネルギーが-250kcal/mol以下であるもののうち、下記一般式(3)または下記一般式(4)で示されるものが特に好ましい。

生成エネルギーは、富士通株式会社製ソフト「Cache4.4」を用いて Dの構造を入力し、上記計算法を選択して計算することができる。

[0022]

【化7】

[0023]

【化8】

[0024]

(A) および/または(B) の合計重量は、電解液合計重量に対して $1\sim70$ 重量%であることが好ましく、 $5\sim40$ 重量%であることがさらに好ましい。

[0025]

本発明の電解液には必要により、電解液に通常用いられる種々の添加剤を添加することができる。

該添加剤としては、リン酸誘導体(例えば、リン酸、リン酸エステルなど)、ホウ酸誘導体(例えば、ホウ酸、ホウ酸と多糖類〔マンニット、ソルビットなど〕との錯化合物、ホウ酸と多価アルコール〔エチレングリコール、グリセリンなど〕との錯化合物など)、ニトロ化合物(例えば、oーニトロ安息香酸、pーニ、トロ安息香酸、mーニトロ安息香酸、oーニトロフェノール、pーニトロフェノールなど)などを挙げることができる。また必要に応じ、化成性の向上や、比電導度のさらなる向上の目的で1級カルボキシル基を有するカルボン酸や、芳香族カルボキシル基を有するカルボン酸等を少量混合することが出来る。混合できるものとしては、アジピン酸、アゼライン酸、1,6デカンジカルボン酸、2ーブチルへキサン二酸、安息香酸等が挙げられる。

上記添加剤の合計添加量は、(A)と(B)の合計重量に基づいて、10重量%以下が好ましい。

[0026]

本発明の電解液のp Hは $3\sim1$ 2 が好ましく、さらに好ましくは $5\sim1$ 0 である。ポリカルボン酸の塩(B)を製造する際は、電解液のp Hがこの範囲となるような条件が選択される。なお該電解液のp Hは電解液原液の2 5 $\mathbb C$ の分析値である。

[0027]

本発明における電解液は、電解コンデンサに用いられ、好ましくは、火花電圧 100V以上の中高圧級用電解コンデンサに用いられる。

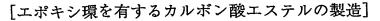
[0028]

【実施例】

次に本発明の具体的な実施例について説明するが、本発明はこれに限定される ものではない。

[0029]

製造例1



精留塔を設置した 2 L 4 つ口フラスコにアクリル酸メチル 3 4 4 g (4 m o 1) と 3 0 %過酸化水素水 4 7 8 g (4 . 2 m o 1) と 9 ングステン酸ナトリウム 2 3 . 2 g を 仕込み、撹拌下、 7 0 $\mathbb C$ $\mathbb C$ $\mathbb C$ き 時間 反応させた。 次いで精留を 行い下式で示される (E-1) 2 8 5 . 6 g を 得た。

[0030]

【化9】

[0031]

1 L オートクレーブに 1, 6 ー ヘキサンジオール 1 1 8 g (1 m o 1) と三フッ化ホウ素 1 2. 1 g を入れ、6 5 \mathbb{C} に昇温した後、上記の(E - 1) 2 1 0. 1 g (2.06 m o 1) を 8 時間かけて滴下し、ついでエチレンオキサイド 9 0.6 g (2.06 m o 1) を 8 時間かけて滴下した。反応物をエチルエーテルで抽出した後、10 N水酸化カリウムついで 6 N塩酸で処理し、実施例 1 の下式で示されるジカルボン酸(A - 1) 1 7 0.4 g を得た。

[0032]

【化10】

$$HO-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH-O-CH_2-CH-CH_2-O-CH_2-CH_2-OH$$

[0033]

製造例2

製造例1の1, 6-ヘキサンジオールのかわりに1, 3-プロパンジオール76 gを用い、エチレンオキサイドの滴下量を135. 9 (3. 09 m o 1) としエチレンオキサイドの滴下時間を12時間とする以外は製造例1と同じように実施して製造例2の下式で示されるジカルボン酸(A-2)160. 3gを得た。

[0034]

【化11】

[0035]

製造例3

[テトラエチレングリコールのジトシル化物の製造]

3 L 4 つ口フラスコにテトラエチレングリコール193.2 g(1 m o 1)とドライピリジン900 m l を仕込み、塩化p ートルエンスルホニルをドライトルエン600 m l に溶解せしめた液を撹拌下、フラスコ内容物の温度が10℃以下を保つようにしながら滴下した後、4 h r 反応させ、さらに室温で12 h r 熟成した。反応物をトルエンで抽出し、抽出液を1 N の塩酸、ついで10%水酸化ナトリウム水溶液で洗浄した後、トルエンをトッピングして、下式で示される(E -2)300 g を得た。

[0036]

【化12】

[0037]

[0038]

【化13】

[0039]

比較例1

東京化成(株)から、下式で示されるn-オクタデカンジカルボン酸(<math>A-4)を購入して使用した。

[0040]

【化14】

$$HOOC-\left\{CH_2\right\}_{16}COOH$$

[0041]

比較例 2

nーメチルマロン酸ジエチル216.3gをドライベンゼン700mlに溶解した溶液に、ナトリウムエトキシド68.5gをドライエタノール60ml中に溶解した溶液を添加し、加熱還流下で15分間反応させた。その反応液に、1,6-ジブロモヘキサン116.2gをドライベンゼン190mlに溶解した溶液を2時間かけて滴下した。加熱還流下で12時間反応させた。反応物をエチルエーテルで抽出し、10N水酸化カリウムついで6N塩酸で処理し、テトラカルボン酸を得た。得られたテトラカルボン酸をピリジンに溶解し、加熱還流下で脱炭酸し、下式で示される2,9-ジブチルセバシン酸(A-5)を得た。

[0042]

【化15】

[0043]

上記の方法で得られた実施例1~3のジカルボン酸および比較例1~2のカルボン酸とアンモニアを、カルボキシル基とアンモニアのモル比が1:1となるように塩を調製し、塩濃度が20重量%、溶媒にエチレングリコールを用いて、表1に示したように電解液を調製した。

[0044]

【表1】

	酸	塩基	溶媒	電解貿濃度 (wt%)
実施例 1	(A-1)	アンモニア	エチレンク゛リコール	2 0
実施例 2	(A-2)	アンモニア	エチレンク*リコール	2 0
実施例3	(A-3)	アンモニア	エチレンク゛リコール	2 0
比較例1	(A-4)	アンモニア	エチレンク*リコール	20
比較例2	(A-5)	アンモニア	エチレンク・リコール	2 0

(加ポキシル基:アミノ基=1mol: 1 mol)

[0045]

実施例 $1 \sim 3$ および比較例 $1 \sim 2$ の電解液を用い、比電導度、火花電圧測定し、その結果を表2 に示した。また、各電解液のカルボン酸アニオン(A)とアルミニウムイオンのイオン結合物(D)のC a c h e システムのMM 3 \angle P M 3 法で計算した水中での生成エネルギーを計算し、表2 に示した。

比電導度:東亜電波工業株式会社製電導度計CM-40Sを用い、30℃での比電導度を測定した。

火花電圧: 10 cm^2 の高圧用化成エッチングアルミ箔を用い、定電流法(2 m A)を負荷したときの電解液の放電電圧を測定した。

[0046]

【表2】

	(D)の生成エネルギー (kcal/mol)	比電導度 (mS/cm)	火花電圧 (V)
実施例 1	-393.3	1.4	508
実施例 2	-434.1	1.4	509
実施例3	-273.8	1.3	504
比較例1	-216.0	1.3	476
比較例2	-184.0	1.3	476

[0047]

表 2 から明らかなように本発明の実施例 $1\sim3$ の電解液は、比較例 $1\sim2$ の電解液と比較して火花電圧が高い。

[0048]

【発明の効果】

以上のように、本発明の電解コンデンサ用電解液は火花電圧が高いため、特に この電解液を中高圧級電解コンデンサに用いれば、コンデンサを設置する周辺の 省スペース化、高信頼化が可能となるもので、工業的価値の大なるものである。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 電解コンデンサの高火花電圧化が図れ、比電導度と火花電圧が共に高い中高圧級電解コンデンサ用電解液の提供を目的とする。

【解決手段】 有機極性溶媒(C)、並びにカルボン酸(A 0)および/またはその塩(B)を溶解させてなる電解液であって、該カルボン酸アニオン(A)とアルミニウムイオンのイオン結合物(D)のCacheシステムのMM3/PM3法で計算した水中での生成エネルギーが-250kcal/mol以下であることを特徴とする電解液を使用する。

【選択図】 なし

特願2002-241288

出願人履歴情報

識別番号

[000002288]

1. 変更年月日 [変更理由]

1990年 8月 8日

住所

新規登録 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

氏 名 三洋化成工業株式会社